

REMARKS

Claims 1-7 are pending in this application. Claim 7 is presently withdrawn from consideration. By this Amendment, claims 1-5 are amended to overcome Ikushima. No new matter is added by this Amendment. Support for the language added to claims 1-5 can be found throughout the specification, for example at paragraph [0009].

I. Rejection Under 35 U.S.C. §103(a)

Claims 1-6 were rejected under 35 U.S.C. §103(a) as allegedly being unpatentable over U.S. Patent No. 4,559,119 ("Ikushima"). This rejection is respectfully traversed.

Applicants submit that Ikushima does not teach or suggest a copper alloy comprising second-phase particles represented by Cu-Ti-X system particles, wherein X is selected from the group consisting of Fe, Co, Ni, Cr, V, Zr, B, and P, as recited in claims 1-6.

The second-phase particles recited in the present claims are Cu-Ti-X (X is one of Fe, Co, Ni, Cr, V, Zr, B, and P) system particles. In contrast, Ikushima teaches that the second-phase particle is Cu₃Ti (intermetallic compounds). Further, Ikushima teaches that the anneal is performed at a temperature which is lower than both the solid solution-forming temperature and the recrystallization temperature (500 to 700°C for 1 to 20 hours). This is important for the precipitation of a fine and uniformly distributed secondary phase. See column 2, lines 39-51 of Ikushima.

Submitted herewith is an article entitled "Aging of a Cu-4 % Ti Alloy and Annealing Behavior after Cold-Rolling," ("the Article") which shows a structure of a sample of a Cu-Ti alloy as taught by Ikushima but containing 4% of Ti as recited in the present claims. This Cu-Ti alloy was aged at 600°C for 3 hours, which is within the range taught by Ikushima. See Photo 3. and page 83, lines 10-16 of the Article.

At page 83, lines 10-16, the Article reads:

"Photo. No. 3 shows a structure of a sample, which was aged at 600°C for 3 hours. It is observed in Photo. No. 3 that layered discontinuous precipitated matter coarsely grown and the direction of growth is different every crystal grain.

In the sample aged at 600°C for 3 minutes, layered discontinuous precipitated matter which was grown to about 0.2 μm along a part of grain boundaries of a sample was observed. In the sample aged at 600°C for 54 minutes, coarsely grown layered discontinuous precipitated matter covered about 90% area."

The Article further describes that "Area rates of discontinuous precipitated matter formed in aging at 450°C and 600°C were obtained by observation with an optical microscope, and the result thereof was plotted with respect to aging time in Fig. 2. Comparing the variation of the average hardness of the entire surface of the sample, which is shown in Fig. 1, the hardness did not increase from the timing at which discontinuous precipitated matter with about 2% was observed in both aging at 450°C and 600°C. When the area rate of the discontinuous precipitated matter reached to about 4%, the hardness started to reduce, and the hardness rapidly reduced according to great increase of the area rate. When the area rate reached to 80% and the area gently increased therefrom, the hardness gently reduced." See page 83, lines 1-12 under Fig. 2 of the Article.

The Article clearly teaches that a sample of Cu-Ti alloy aged at 600°C for 3 minutes would form layered discontinuous precipitated matter which could be grown to about 0.2 μm along a part of grain boundaries of a sample; and in a Cu-Ti alloy sample aged at 600°C for 54 minutes, coarsely grown layered discontinuous precipitated matter would cover about 90% area.

Applicants thus submit that if aging of the Cu-Ti alloy were to be performed at 600°C for 3 hours as taught Ikushima, the area rate of the discontinuous precipitated matter would reach to be about 90% as shown in Photo. 3 and as described in the Article. This would result

in over-aging, whereby the hardness would be lowered, and fine precipitated matter which inhibits growth of crystal grain could not be obtained.

Therefore, Applicants submit that the fine crystal grain obtained in and taught by Ikushima did not result from the second-phase particle (Cu_3Ti), but instead resulted from the adjustment of the temperature and the time of heat treatment.

As explained above, Applicants submit that the second-phase particle recited in the present claims is different from second phase particles taught by Ikushima. Furthermore, in the production condition (annealing condition) taught by Ikushima, the obtained crystal grain is coarse, and a fine grain cannot be obtained. As such, Ikushima does not teach or suggest the copper alloy recited in the present claims.

For the foregoing reasons, Applicants submit that Ikushima does not teach or suggest all of the features recited in claims 1-6. Reconsideration and withdrawal of the rejection are thus respectfully requested.

II. Rejoinder

It is respectfully submitted that in accordance with MPEP §821.04, if product claims are elected and subsequently allowed, rejoinder of non-elected process claims which depend from allowed product claims will be permitted. Accordingly, Applicants submit that upon allowance of elected claims 1-6, non-elected claim 7 should be rejoined and similarly allowed as claim 7 is the method of producing the copper alloy recited in claims 1-6, and depends from claim 1.

Thus, withdrawal of the Restriction Requirement is respectfully requested.

III. Conclusion

In view of the foregoing, it is respectfully submitted that this application is in condition for allowance. Favorable reconsideration and prompt allowance of claims 1-7 are earnestly solicited.

Should the Examiner believe that anything further would be desirable in order to place this application in even better condition for allowance, the Examiner is invited to contact the undersigned at the telephone number set forth below.

Respectfully submitted,

Leana Levin

William P. Berridge
Registration No. 30,024

Leana Levin
Registration No. 51,939

WPB:LXL/can

Attachments:

Petition for Extension of Time

Article entitled "Aging of a Cu-4 % Ti Alloy and Annealing Behavior after Cold-Rolling"

Date: October 4, 2006

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>
--

Cu-4%Ti合金の時効と圧延加工後の焼鈍挙動

Ageing of a Cu-4% Ti Alloy and Annealing
Behavior after Cold-Rolling

大阪大学工学部

教授・工博 堀 茂 徳
講師・工博 佐 治 重 興
大学院生* 岡 本 俊 樹

Ageing of a Cu-3.87 wt% Ti alloy and annealing behavior after cold-rolling, were studied by hardness measurement, optical and transmission electron microscopy. The results are summarized as follows:

- (1) In early stage of ageing, a modulated structure was observed and it grew larger with ageing time. The formation and growth of the modulated structure caused remarkable increase of hardness. In later stage, discontinuous precipitates at grain boundaries grew into the grain with depletion of the modulated structure. Development of the discontinuous precipitates mainly caused over-age softening of this alloy.
 - (2) On the specimens cold-rolled after solution-treatment, age-hardening accelerated and maximum hardness during ageing increased with cold-rolling.
 - (3) Hardness of the various aged specimens showed a similar change during annealing after a fixed cold-rolling; it increased in early time of annealing and then decreased. The increment of hardness became larger and softening rate became faster with cold-rolling.
 - (4) The aged and then cold-rolled specimens showed considerably higher value of hardness in early stage of annealing and slightly lower value in later stage than the solution-treated and then cold-rolled specimens on the same degree of cold-rolling.
 - (5) Discontinuous precipitates or new subgrains preferentially nucleated at old grain boundaries and at sharp deformation bands during annealing of the specimens cold-rolled after solution treatment or ageing.
- Softening of these specimens are due to both the formation and growth of the discontinuous precipitates and proceeding recrystallization.

1. 結 言

約4%の Ti を含む Cu-Ti 合金は加工後時効処理を施されて、パネ材用の高力銅合金として用いられるが、熱処理と加工処理を適当に組合すことによって、さらに強度の改善が期待される。

一方、Cu-Ti 合金の時効に関してはこれまでに多くの研究報告⁽¹⁾⁻⁽¹²⁾がなされているが、その時効硬化

* 現在：住友化学工業(株)

と時効組織の対応性については明らかにされていない。

そこで、著者らはまず Cu-4%Ti 合金の時効に伴う硬度変化を測定し、組織変化を光学および透過電子顕微鏡法によって観察し、時効硬化と時効組織の関係を検討した。

つぎに、本合金の時効硬化に対する時効前に施された冷間圧延加工の影響を調べた。

また、本合金を適当に時効硬化させた後、冷間圧延加工を施すと強度が著しく上昇することを知り、加工後の焼鈍による軟化挙動がいかなるかを上記手段で検討した。それらの結果について述べる。

2. 実験方法

電解銅 (99.95%) とスポンジチタン (99.5%) を原料として高周波真空溶解炉中で、高純度アルミナ坩堝を用い Cu-4 wt % Ti 合金を溶製し、鋳塊とした。

つぎに鋳塊をアルゴンガス気流中で 900°C-5 hr 均質化焼鈍した後、熱間鍛造を経て硬度測定用試験片および光学顕微鏡観察用試験片は 1 mm 厚、透過電子顕微鏡観察用試験片は 0.3 mm 厚の板材に冷間圧延した。その後所定の熱処理を施した。

1 mm 厚板材試料の化学分析の結果、Cu 含有量は 95.09 wt %, Ti 含有量は 3.87 wt % であった。

溶体化処理は試料を水素雰囲気中で 900°C-90 min 加熱後水中へ焼入れして行った。

短時間の時効処理は試料を純銅浴でつつみ、シリコン油浴中あるいは KNO₃ 塩浴中で所定時間加熱した後水中へ投入と同時に管が破砕するようにして行っ

た。

時効温度は 300°C、450°C および 600°C であった。

硬度測定は所定の熱処理を施した各試験片を電解研磨した後微少硬度計を用い、500gr あるいは 200gr 荷重で測定した測定点 10 ヶの平均値を採用した。

光学顕微鏡組織の観察には硬度測定済試験片を用いた。腐食液には重クロム酸カリ: 2 gr, 飽和食塩水: 8 cc, 硫酸: 8 cc, フッ化水素水: 5 cc, 水: 95 cc からなる混合水溶液を使用した。

透過電子顕微鏡観察には所定の熱処理を施した 0.3 mm 厚の試験片をナイケール液 (70 % メチルアルコール, 30 % 硝酸) を用いて約 -40°C で電解研磨し薄膜として 100kV 加速電圧で観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 時効組織と硬化

Photo. 1 は 450°C 時効に伴う光学顕微鏡組織の変化を示し、(a) は溶体化焼入れした試料の組織である。(b) は 450°C-15hr 時効試料の組織であり、一部の結晶粒界に沿って粒界反応型の析出物がみられる。(c) は 450°C-72hr 時効試料の組織である。粒

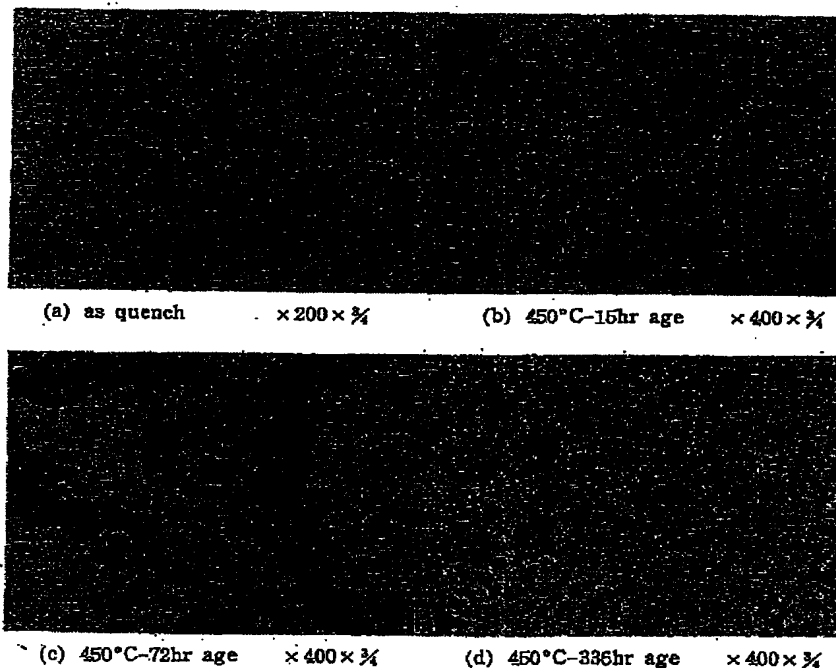


Photo. 1 Change in optical microstructure during ageing at 450°C. Precipitates nucleate at grain boundaries and grow into the grains with ageing time.

界析出物が顕著にみられ、粒界から粒内に向かって成長している。(d) は450°C-336hr 時効試料の組織であり、ほぼ全域が析出物によって覆われている。

つぎに、透過電子顕微鏡法によって組織変化の細部を観察した結果について述べる。

Photo. 2 は450°C-18min 時効試料の組織である。結晶粒界に沿って約0.1~1 μ に成長した小さな層状の不連続析出物がみられ、粒内には一面に微細な組織がみられる。

Photo. 3 は600°C-3 hr 時効試料の組織であるが、大きく成長した層状の不連続析出物が各結晶粒毎にその成長方向を異にして観察される。

600°C時効の場合、3 min 時効試料のごく一部の結晶粒界に沿って約0.2 μ に成長した層状の不連続析出物が認められ、54min 時効試料では約90%の領域を大きく成長した不連続析出物が覆った。

300°C時効の場合は2,200hr 時効試料においてはじ



Photo. 2 Transmission electron micrograph of the specimen aged at 450°C for 18 min.

Small lamellar discontinuous precipitates along the grain boundaries and intra-crystalline fine structure.

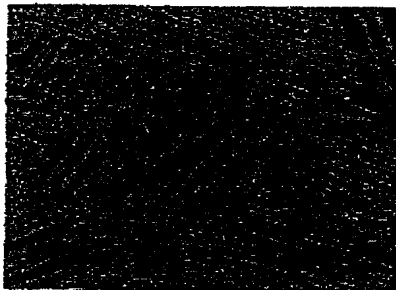
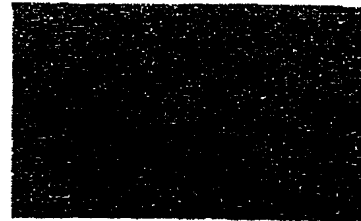
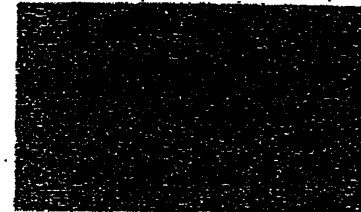


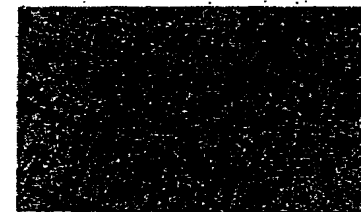
Photo. 3 Transmission electron micrograph of the specimen aged at 600°C for 3 hr. Large discontinuous precipitates grown on the (111) matrix planes.



(a) as-quench



(b) 300°C-1318 hr age



(c) 450°C-3 hr age



(d) 600°C-6 min age

Photo. 4 Transmission electron micrographs of as-quench specimen and various aged specimens indicated above.

(a) shows some bending contours, but not any characteristic structure. (b), (c) and (d) show a characteristic "modulated structure" respectively. In (c), the traces are parallel to (001)_M and (110)_M and in (d), the traces are parallel to (001)_M and (010)_M. It is shown that higher ageing temperature or longer ageing time give larger modulated structure.

めて、ごく一部の結晶粒界に沿って 0.1μ 以下の小さな不連続析出物を観察した。

これらの層状の析出物については他の研究者⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によって、約 600°C 以下の比較的低い温度での時効で粒界から発生し、粒内に向かって成長すること、地質の (111) 面に平たく板状に不連続的に析出すること、僅かに変形した稠密六方格子構造をもつこと、Cu, Ti 組成をもつことなどが報告されている。

Photo. 4 の (a) は溶体化焼入れ試料の透過電子顕微鏡組織であり、beading contour はみられるが、析出物らしきものあるいは先述の微細組織は認められない。(b), (c) および (d) はそれぞれ、 300°C -1, 318hr, 450°C -3 hr および 600°C -6 min 時効試料の透過電子顕微鏡組織であり、いずれも粒内一面にみられる微細組織を示す。

この微細組織は 450°C 時効の場合、初期の 1 min 時効ですでに認められ、Photo. 2 および Photo. 4 から分るように時効時間とともに大きく成長し、時効温度が高いほど短時間で大きく成長している。

この微細組織については、G. Nesterenk⁽¹²⁾ が Cu-4.5%Ti 合金について時効初期の試料の X 線解析を行ない、Debye-Scherrer 写真の matrix 線の回折に付随した "Side band" を認め、Ti 原子濃度が高い領域と低い領域とが交互に周期的に分布するいわゆる変調構造 (modulated structure) に因るものであろうと報告している。また、斎藤⁽¹³⁾ は Cu-4%Ti 合金、K. Sato⁽¹⁴⁾ は Cu-0.6~2.98%Ti 合金について、それぞれ透過電子顕微鏡法によって、同様の微細組織を観察し、変調構造によるものと報告している。

Fig. 1 は 300°C 、 450°C および 600°C での等温時効に伴う硬度変化を示す。実線は 500gr 荷重を用いて試料面全域から任意に選んだ測定点 10 ヶの平均硬度値を

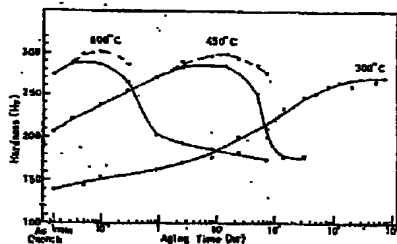


Fig. 1 Change in hardness during ageing at 300°C , 450°C and 600°C .

Solid circles show average values measured from all over the specimen with 500gr load. Open circles, average values from the modulated area of the specimen with 200gr load.

示し、点線は 200gr 荷重を用いて変調構造の領域から任意に選んだ測定点 10 ヶの平均硬度値の変化を示す。

溶体化焼入れ試料の平均硬度値は 120Hv であった。

試料面全域の平均硬度値は実線で示されたごとく、いずれの時効温度についても、はじめの 1 min 間に急激に上昇した後徐々に上昇して一つのプラトーに達する。その後 450°C および 600°C 時効では急激に減少する。プラトーに達するまでの時間は時効温度が高いほど短いが、プラトーの値には温度による差はほとんどない。一方、変調構造領域の平均硬度値の変化は点線のごとく、なだらかなピークを描き、その硬度値は試料面全域の平均硬度値より高く、過時効軟化が遅れる。

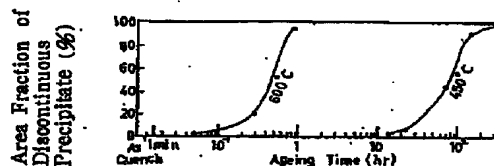


Fig. 2 Change in amount of the discontinuous precipitates with ageing time.

Fig. 2 は 450°C および 600°C 時効中に現われた不連続析出物の占める面積割合を光学顕微鏡観察の結果から求め、時効時間に対してプロットしたものである。Fig. 1 の実線で示された試料面全域の平均硬度値の変化と比較すると、 600°C および 450°C 時効のいずれの場合も約 2% の不連続析出物が認められる時期から硬度の上昇がみられなくなり、不連続析出物の面積割合が約 4% にも達すると、硬度の減少がはじまり、面積割合の顕著な増加に対して硬度の急激な減少が対応している。面積割合が約 80% に達し、その後の増加が緩慢になると硬度の減少もごくゆるやかに進行している。

以上のごとく、時効に伴う組織観察の結果と硬度測定の結果から、本合金の時効初期にみられる硬化は変調構造の形成と成長に起因し、過時効軟化は主として粒界において形成された不連続析出物が粒内に成長することに因る。

3.2 時効におよぼす圧延加工の影響

時効前の圧延加工が本合金の時効硬化に与える影響を検討した。

上述のごとく、 300°C 、 450°C および 600°C のいずれの時効温度についてもその時効過程に本質的な違いはみられなかったため圧延加工後の時効処理は 450°C で行った。すなわち、溶体化処理後 15、30、60 および

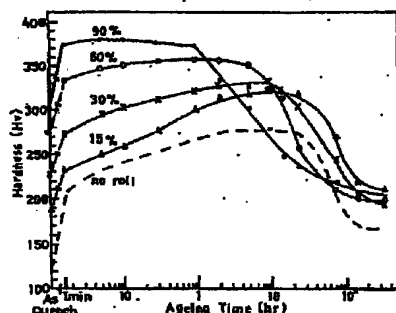


Fig. 3 Change in hardness during ageing at 450°C of the solution treated and variously cold-rolled specimens.

90%の冷間圧延加工を施した後、450°Cで時効したときの硬度変化の測定、光学および透過電子顕微鏡組織の観察を行った。

Fig. 3 は圧延加工後の450°C時効に伴う硬度変化を示す。比較のため、圧延加工を施さず450°Cで時効したときの硬度変化を点線で示した。

溶体化処理後の平均硬度値は120Hvで15、30、60および90%圧延後の平均硬度値はそれぞれ、189、226、278および304Hvであった。圧延加工を施した試料の時効に伴う硬度変化は加工度が高いほどかなりのピークを描き、時効硬化が促進されており、ピークに達するまでの時間は短くなる。また、ピーク値も高い。しかし、時効による硬度上昇分は圧延加工を施さない試料で最も大きく、加工度が高い試料ほど小さくなっている。これは時効析出による硬化過程と、後述のごとく回復、再結晶の進行による軟化過程および不連続析出物の形成と成長による軟化過程が重なっているためであり、二者による軟化が加工度が高いほど大きいことによるものと考えられる。

時効後期の急激な軟化は加工度が高いほど早くから進行している。336hr 時効ではいずれも軟化をほぼ完了し、それらの硬度値は加工度によって大差はなく、いずれも加工を施していない試料のそれより高い。

Photo. 5 は溶体化処理後60%の圧延加工を施した後、450°Cで時効したときの光学顕微鏡組織の変化を示す。観察面は圧延方向に平行で圧延面に垂直な断面である。(a)は圧延加工のままの組織であり、細長く伸びた繊維構造と鋭い変形模様が見られる。(b)は24hr時効し、硬度値がピーク値の約50%に低下した試料の組織である。旧結晶粒界や粒内の鋭い変形帯近傍がいく分太くみえる。透過電子顕微鏡で観察すると、こうした領域には不連続析出物と微細な亜結晶粒



×300×

Photo. 5 (a) : Optical micrograph of the specimen solution-treated and cold rolled 60%; shows sharp deformation figures.

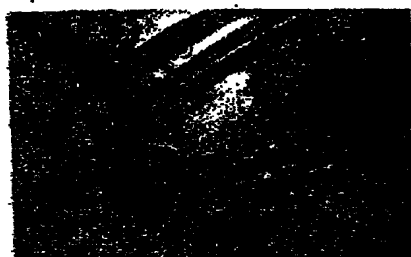
(b) : Optical micrograph of the specimen aged at 450°C for 24 hr after the treatment indicated in (a), shows increased width of some old grain boundaries or sharp deformation bands, and other smooth area.

あるいは再結晶粒が多数存在する。そして、他の領域は加工直後に比し、なだらかになっている。時効時間とともに、不連続析出物および亜結晶粒あるいは再結晶粒からなる領域が広がり、450°Cで167時間時効試料ではほとんど全域が不連続析出物および亜結晶粒あるいは再結晶粒によって占められている。

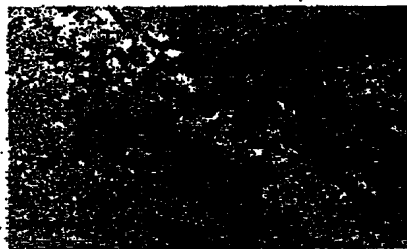
光学顕微鏡観察では時効初期の硬度が上昇する段階での組織変化をつかめなかったもので、透過電子顕微鏡法で観察すると、Photo. 8 (a) (b) および (c) に示すごとく、dark band、変調構造、微細な再結晶粒（あるいは亜結晶粒）、不連続析出物などがみられた。

Photo. 6 の (a) は溶体化処理後60%の圧延加工を施したままの透過電子顕微鏡組織である。帯状の黒いコントラストすなわちdark bandが多数みられる。これらの部分は他に比し、変形度が局部的に高くなっているものと考えられる。

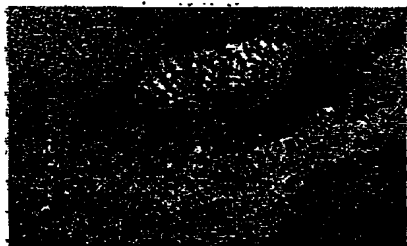
Photo. 6 の (b) および (c) は溶体化処理後60%の圧延加工を施した後、450°Cで54min 時効した試料、すなわち硬度曲線のピーク値に対応する試料の透



(a) as roll (60%)



(b) 450°C-54 min age



(c) 450°C-54 min age



(d) 450°C-167 hr age

Photo. 6 Change in transmission electron microstructure during ageing at 450 °C of the specimen solution-treated and cold-rolled 60%.

- (a) : many dark bands.
- (b) : discontinuous precipitates and small new subgrains in the vicinity of the dark bands.
- (c) : discontinuous precipitates nucleated within the grain.
- (d) : large discontinuous precipitates and small new subgrains in the long aged specimen.

透過電子顕微鏡組織である。いずれも微細な変調構造の地に局所的な鋭い変形によると思われるdark bandがみられ、(b)ではdark bandの近傍に微細な亜結晶粒および不連続析出物がみられる。また、(c)は不連続析出物が結晶粒界以外のこうしたdark band近傍でも核生成することを示す。

Photo. 6の(d)は溶体化処理後60%の圧延加工を施した後、450°Cで167hr時効した試料、したがって硬度曲線ではほぼ軟化の完了を示す試料の透過電子顕微鏡組織である。この試料では写真にもみごとく、約2~15 μ に成長した不連続析出物を含む領域が約70%を占め、残り約30%の領域を粒径約0.5~1 μ の微細な多数の亜結晶粒あるいは再結晶粒が覆っている。そして、これら微細な亜結晶粒あるいは再結晶粒の占める領域の硬度が不連続析出物の占める領域のそれより高いため、Fig. 3において、圧延加工後時効した試料のほぼ軟化を完了した時点での硬度が加工を施さずに時効した試料のそれより高い値を示したのと考ええる。

3.3 時効後加工した試料の焼鈍挙動

Fig. 4は本合金を450°Cで18min、3hrおよび15hr時効することによってそれぞれwave-lengthの異なる変調構造をもつ試料を作成し、それらに60%あるいは90%の冷間圧延加工を施した後450°Cで種々な時間焼鈍したときの硬度変化を示す。また、比較のため、溶体化処理後60%あるいは90%の圧延加工を施した試料を450°Cで焼鈍したときの硬度変化を破線で示してある。

450°C-18min、3hrおよび15hr時効後、90%の圧延加工を施した試料の平均硬度値はそれぞれ368、375および375HVであり、いずれも溶体化処理後直ちに90%の圧延加工を施した試料の値294に比し、はるかに高い値を示す。

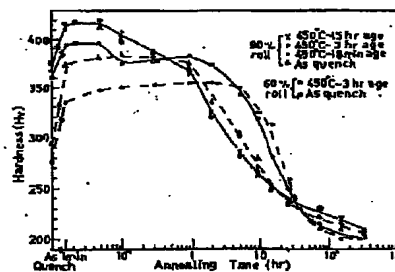


Fig. 4 Change in hardness during annealing at 450°C of the specimens aged for various time at 450°C and cold-rolled 60 or 90%

時効後90%の圧延加工を施した各試料の焼鈍中の硬度変化は加工前の時効時間すなわち変調構造の wavelength の長さによってほとんど異ならず、3種の試料についてはほぼ一つの曲線上にのる。すなわち、初めの 1min 焼鈍によって硬度は30~40 Hv 上昇し、3 min まではほとんど変わらず、その後は約54min に屈曲点をもつ2段階の軟化を示す。そして、約54min 焼鈍によって焼鈍前の硬度値とはほぼ同じ値に減少している。溶体化処理後90%圧延し、同じ温度で焼鈍した試料の硬度変化と比べると焼鈍初期の54min 間では前者の硬度値がかなり高く、その後は後者よりわずかに低い値を示す。

450°C で 3 hr 時効後 60% 圧延加工を施した後焼鈍した試料の硬度変化については、焼鈍初期の 1 min で硬度は約35 Hv 上昇した後 3 min まではほとんど変わらず、6 min までに約 20Hv 減少する。その後約 54min まではわずかに上昇した後急激に減少する。溶体処理後60%の圧延加工を施し、焼鈍した試料の硬度変化と比べると約 5 hr 焼鈍までは前者の硬度値がかなり高く、その後は後者よりわずかに低い値を示す。

つぎに、時効後圧延加工した試料の焼鈍挙動に対する加工度の影響を調べるために、450°C-3 hr 時効試料に15、30、60および90%の圧延加工を施し、その後450°C で焼鈍した場合の硬度変化を測定した。Fig. 5 はその結果を示す。

いずれの加工度についても、焼鈍初期に硬度上昇がみられ、加工度が高いほど大きい硬度上昇を示す。90%圧延試料では先述のごとく、2段階の軟化が連続して進行し、60、30および15%圧延試料ではいずれも第1段目の軟化と第2段目の軟化の間にわずかな硬度上昇がみられる。また、加工度が高いほど軟化が早く進行する。

時効後圧延加工を施した後、450°C で焼鈍した場合

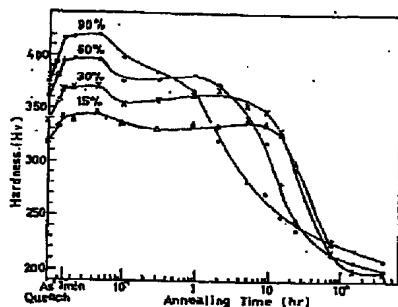


Fig. 5 Change in hardness during annealing at 450°C of the specimen aged at 450°C for 3 hr and variously cold-rolled.



(a) as roll



(b) 450°C-6 min anneal



(c) 450°C-54 min anneal



(d) 450°C-9 hr anneal

Photo. 7 Change in transmission electron microstructure during annealing at 450°C of the specimen aged at 450°C for 3 hr and then cold-rolled 60%.

- (a) : many dark bands and microtwins.
- (b) : small cell structure in the vicinity of the dark bands.
- (c) : more clear cell structure in the specimen aged more longtime.
- (d) : large discontinuous precipitates nucleated in the matrix of the modulated structure and small new subgrain.

の透過電子顕微鏡組織の変化をたとえば450°Cで3 hr 時効後、60%圧延した後、450°Cで種々の時間焼鈍した試料を例にとって示すとPhoto. 7のごとくである。

(a) は圧延のままの組織であり、板状に黒くみえる dark band の他に細かい双晶が多数みられる。(b) は450°Cで6 min 焼鈍した試料の組織である。圧延直後にみられた鋭い変形模様は少くなり、小さな cell 状の組織が所々にみられ、加工状態の回復が進んでいることが分る。(c) は450°Cで54 min 焼鈍した試料の組織であり、変調構造の地に cell 模様が(b)の組織に比しより明瞭に観察される。また、この試料の他の領域の一部では小さな再結晶粒(あるいは亜結晶粒)がみられた。したがって組織的には回復の過程から再結晶の過程へ進行しつつあることを示す。一方、硬度は Fig. 5 にみるごとく、第2段目の軟化の直前にあり、第1段目の軟化時よりやや上昇している。これらのことから第1段目と第2段目の軟化の間では回復あるいは再結晶過程による軟化を相殺して、なお余りある硬度上昇をもたらすような硬化過程が進行しているものと考えねばならない。(d) は450°Cで9 hr 焼鈍した試料の組織であり、大きく成長した不連続析出物と比較的細かい再結晶粒(あるいは亜結晶粒)が多数みられる。この試料の光学顕微鏡観察によると約40%の領域が不連続析出物あるいは再結晶粒で覆われている。Fig. 5 の硬度曲線をもとにこの試料の硬度は第2段目の軟化の中ほどに位置している。これらのことから第2段目の軟化は不連続析出物の成長と再結晶の進行に因るものと考ええる。

焼鈍初期の硬度上昇は一種の焼鈍硬化であり、その原因については積層欠陥への溶質原子の偏析、(10)(11) G. P. Zone や析出物の形成⁽¹²⁾などが考えられるが、透過電子顕微鏡観察によっては上述の推定を実証する有効な観察結果を得ることができなかった。

4. 総 括

1. 時効初期の硬化は粒内における変調構造の形成と成長に起因し、時効後期の軟化は主として、結晶粒界に生成した不連続析出物の成長に因る。
2. 時効前に圧延加工を施した場合、加工度が大きいほど時効初期の硬化が促進され、到達最高硬度も上昇する。

3. 変調構造の wave-length が異なる種々の時効試料に一定の圧延加工を施した後焼鈍したとき、各試料の硬度変化にはほとんど差異がなく、いずれも焼鈍初期にいったん硬化した後、2段階に軟化する。加工度が大きいほど、硬化度は大きく、各軟化の進行は速くなる。
4. 時効後圧延加工を施した試料の焼鈍中の硬度値は、溶体化処理後同一圧延加工を施した試料のそれに比し、焼鈍初期ではかなり高く、後期ではわずかに低い。
5. 溶体化処理後あるいは時効処理後圧延加工した試料の焼鈍組織の観察によれば、不連続析出物および新しい亜結晶粒は、旧結晶粒界や粒内の dark bands 近傍で優先的に形成し、成長する。圧延加工後の軟化は不連続析出物の成長および再結晶の進行に因る。

参 考 文 献

- (1) D. Turnbull and H. N. Treafitis: Acta Met., 3 (1955), 43.
- (2) T. Doi: Acta Met., 7 (1959), 29.
- (3) 土井: 日本金属学会誌, 23 (1959), 347.
- (4) 土井: 日本金属学会誌, 23 (1959), 351.
- (5) G. T. Murray: Trans. AIME, 28 (1960), 1059.
- (6) E. G. Nesterenko and K. V. Chuistov: Fiz. metal. metalloved., 9 (1960), No. 1, 120.
- (7) E. G. Nesterenko and K. V. Chuistov: Fiz. metal. metalloved., 9 (1960), No. 1, 140.
- (8) U. Zwicker: Z. Metallkunde, 53 (1962), 707.
- (9) 佐藤, 土井: 日本金属学会誌, 39 (1965), 48.
- (10) 佐藤: 日本金属学会誌, 39 (1965), 492.
- (11) K. Sato: Trans. J. I. M., 7 (1966), 267.
- (12) 斎藤, 飯田, 渡辺: 日本金属学会誌, 3 (1967), 641.
- (13) N. J. Karlson: J. Inst. Metals, 78 (1961), 391.
- (14) H. Suzuki: Sci. Rep. RITU, A, 4 (1962), 455.
- (15) 橋口: 日本金属学会誌, 19 (1955), 103.